

# PH3 L3S6

## METAUX LOURDS DANS LES ALIMENTS

# INTRODUCTION

- Constituent un groupe d'éléments très différents
- Peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents
- Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol.
- Utilisation à grande échelle dans toutes sortes d'objets courants et de matériaux de construction, sans que cela ne représente de risque pour l'utilisateur
- Existence de métaux essentiels pour la santé et ajoutés à des suppléments de vitamines (carence entraîne des symptômes de maladie)

# INTRODUCTION

- Existence d'exemples d'effets graves sur la santé et même d'intoxication entraînant la mort
  - Intoxication par le plomb était courante chez les Romains
  - Au Japon, des décès ont été constatés dans les années cinquante et soixante suite à la consommation de poissons contenant des concentrations élevées de mercure (maladie de Minamata)
  - En Campine, les teneurs en cadmium dans certaines zones sont tellement élevées que la consommation de légumes provenant de jardins populaires peut entraîner des risques pour la santé
- Etablissement de normes pour les métaux lourds et recherche systématique dans certaines denrées alimentaires (poissons)

# DEFINITION

- Le terme «métaux lourds » est utilisé pour un ensemble d'éléments ayant une densité élevée de plus de 5 kg/dm<sup>3</sup>
- Utilisée de façon assez imprécise en pratique pour désigner différents ensembles d'éléments très différents en terme de toxicité
- Terme à connotation négative évoquant un risque de toxicité ou de danger
- Terme non utilisé de façon conséquente dans le domaine chimique puisque les métalloïdes (non métalliques) arsenic, sélénium et tellure sont également considérés comme des métaux lourds
- Même chose pour le baryum, un métal alcalino-terreux avec une densité relativement faible de 3,5

# ORIGINE DES METAUX LOURDS

- Constituants naturels de la croûte terrestre et donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface
- Concentrations variables de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux
- Plus de métaux dans l'argile et la matière organique que dans le sable
- Une concentration peut également avoir lieu si des plantes assimilent des métaux; la matière organique se minéralise alors à long terme en humus ou tourbe

# ORIGINE DES METAUX LOURDS

- Matériaux de construction (zinc, plomb, cuivre);
- Protection de la surface de métaux (galvanisation, chromage, nickelage);
- Batteries (accumulateurs au plomb, zinc, cadmium, nickel, mercure);
- Pigments (plomb, zinc, cadmium, etc.);
- Catalyseurs (entre autres nickel, cobalt, molybdène et vanadium);
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé);
- Protection des cultures (arsenic, mercure, cuivre);
- Stabilisateurs dans PVC (notamment du plomb).

# ORIGINE DES METAUX LOURDS

- Emissions dans l'environnement par utilisation directe des produits ou par passage au stade de déchets.
- Beaucoup d'émissions sont également des produits secondaires accidentels de processus

# SPECIATION DES METAUX LOURDS

- Existence de différentes formes de composés (physico-chimiques) de métaux
- Spéciation correspond à l'ensemble de toutes les formes de composés d'un métal à un endroit donné
- Nécessité d'une bonne compréhension de la spéciation pour pouvoir évaluer les risques.
- Les métaux peuvent être présents aussi bien dans des combinaisons très stables et peu assimilables que dans des combinaisons assimilables et même volatiles
- Stabilité et solubilité des formes de composés dépendent des conditions présentes dans le sol (pH et potentiel d'oxydo-réduction)

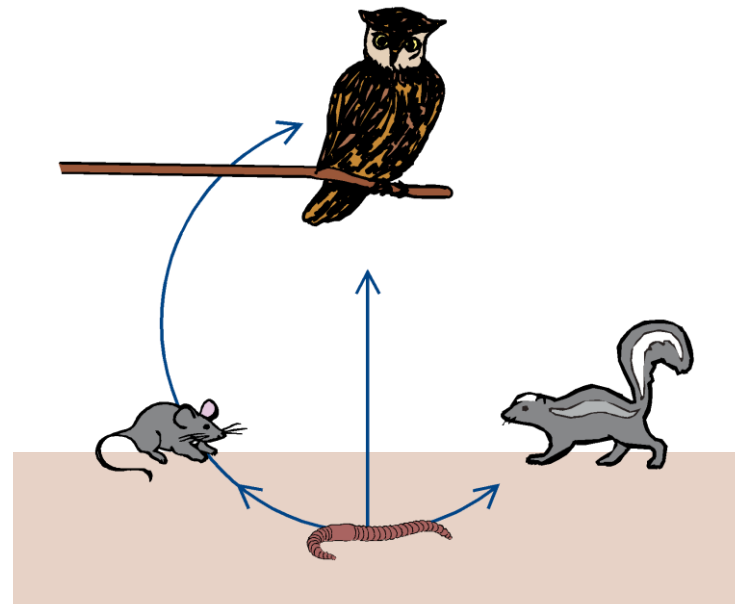
# SPECIATION DES METAUX LOURDS

- Différentes valences pour beaucoup de métaux (chrome, mercure, cuivre, arsenic, antimoine, etc.)
- Métaux rares sous forme de composés volatils mais risque plus important lié à cette forme (vapeur de mercure métallique assimilée par les poumons à 50-100% contre <10% par l'intestin)
- Composés métalliques volatils
  - Hydrures: hydrure arsénieux, sélénieux ou tellureux
  - Composés organométalliques: méthylmercure, diméthylmercure, méthylsélénium
  - Composés pouvant être présents sous forme de déchets ou se former par des bactéries dans le sol (fonds de l'eau) dans des conditions anaérobies

# SOURCES D'EXPOSITION

- Inhalation de vapeurs ou de particules de composés métalliques volatils
- Consommation de légumes et autres végétaux cultivés sur sol contaminé (risque potentiel si part importante de l'alimentation provient d'une zone contaminée)
- Consommation de produits animaux provenant de zones contaminées
- Consommation d'eau souterraine contaminée (envisageable si eau captée d'une source dans une zone contaminée)
- Ingestion de sol (risque chez les petits enfants jouant sur un sol contaminé, bétail qui paît dans des zones contaminées)

# SOURCES D'EXPOSITION



# TOXICITE DES METAUX LOURDS

- Possibilité d'effets toxiques des métaux suivant la nature du métal, de la spéciation, de la dose et de la durée de l'exposition
- Pour un certain nombre de métaux lourds, il est possible de donner une valeur seuil fiable, sous laquelle aucun effet négatif n'est à prévoir
- Pour les autres matières, un niveau acceptable d'effets nocifs est défini
- Prendre en compte la disponibilité des métaux lourds est essentielle pour l'évaluation des risques
- Le plus souvent, seule une partie (limitée) de la teneur totale est disponible (assimilable par des organismes).

# TOXICITE DES METAUX LOURDS

- Une intoxication humaine subite au contact de sol ou d'eau souterraine pollué(e) est pratiquement à exclure
- Possibilité d'apparition d'effets chroniques par consommation prolongée de légumes provenant de jardins populaires pollués, par exposition prolongée à la poussière de sols pollués (par exemple à proximité d'une ancienne usine sidérurgique) ou de présence d'enfants sur des terrains très pollués
- Risque pour les animaux cherchant leur nourriture (herbe ou vers de terre) sur terrains pollués
- Possibilité de stockage ou d'excrétion des métaux assimilés peuvent dans les os et les cheveux ou être excrétés

# TOXICITE DES METAUX LOURDS

- Apparition de symptômes de maladie si absorption excessive de métal
  - Effets sur le système nerveux (Plomb, mercure)
  - Lésions rénales (Cadmium)
  - Perturbation de l'hématose (Plomb)
  - Effets sur le métabolisme (divers métaux)
  - Cancers (certains composés de l'arsenic, du nickel, du plomb, du cadmium)

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

## ✓ Echantillonnage

- Représentativité
- Homogénéité
- Précautions d'usage afin d'éviter toute contamination des échantillons à analyser
  - Utiliser une verrerie propre (en plastique)
  - Utiliser des réactifs de qualité analytique
  - Eviter tout contact des échantillons avec des récipients métalliques
  - Conserver les denrées à analyser au réfrigérateur ou au congélateur

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

## ✓ **Minéralisation**

- Nécessaire quelle que soit la méthode d'analyse envisagée
- Permet de libérer le métal de ses combinaisons organométalliques
- Deux techniques peuvent être envisagées: voie humide et voie sèche

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

## - Minéralisation par voie sèche

- L'échantillon est placée dans des capsules en porcelaine et introduit dans un four porté vers 450°C pendant 4 heures
- Faut augmenter progressivement cette température et poursuivre la calcination jusqu'à obtenir des cendres gris blanc
- Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique 1N
- Le dosage de (P, Ca, Mg, K, Na, Zn, Fe, Cu et Mn) est possible avec ce minéralisat

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- **Minéralisation par voie humide** (méthode de minéralisation la plus employée)
  - Consiste à mettre en solution, partiellement ou totalement, les particules atmosphériques
  - Cette mise en solution est réalisée dans un milieu acide (mélange basé sur les réactifs suivants : acide nitrique, acide fluorhydrique, acide chlorhydrique et eau oxygénée)
  - Choix des réactifs à utiliser dépend des objectifs à atteindre
    - Une minéralisation totale des particules nécessite l'emploi d'acide fluorhydrique pour attaquer la matrice silicatée de l'échantillon
    - Cet acide étant délicat à employer (toxicité, attaque la verrerie classique), les laboratoires préfèrent éviter son utilisation

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- **Minéralisation par voie humide** (méthode de minéralisation la plus employée)
  - Chauffage avec une plaque chauffante ou avec un minéralisateur par micro-ondes (ce dernier est plus rapide)
  - Efficacité minéralisation fonction des conditions de pression et de température
  - Peut se faire à pression atmosphérique ou à hautes pressions (La seconde méthode permet d'atteindre des températures plus élevées, et offre une meilleure efficacité de minéralisation)

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

## ✓ Identification et dosage

- Potentiométrie

- Fondée sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique
- Concentration en ions est fonction du potentiel mesuré à l'aide d'une électrode à membrane spécifique à chaque ion
- Nombreux avantages
  - Simples, rapides et peu coûteuses
  - Appareils de mesure portables
  - Possibilité de mesurer plusieurs métaux lourds

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- **Voltampérométrie**
  - Fondée sur la mesure d'un courant fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation
  - Très grande valeur pour l'identification et l'analyse d'oligoéléments métalliques
  - Sensible (1 ppb=1 ng/g) et peu onéreux (coûts d'acquisition faibles)

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- **Colorimétrie, Spectrophotométrie**
  - Utilisent des ligands qui forment des complexes colorés avec les cations métalliques
  - Dosage colorimétrique des complexes par spectrophotométrie à des longueurs d'ondes bien définies
  - Exemple de ligand : dithizone
  - Méthode peu sensible
  - Existence d'interférences (complexes absorbent à des longueurs voisines)

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- **Chromatographie ionique**
  - Très bonne sélectivité pour certains métaux
  - Avantages: fiabilité et simplicité d'utilisation
  - Inconvénients
    - Seul un nombre limité d'ions avec une configuration donnée peut être détecté
    - Concentration d'ions à doser ne doit être ni excessive (saturation de la résine) ni être trop faible car l'ion pourrait être masqué par d'autres

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- Spectrophotométrie atomique (émission et absorption)
  - Méthodes très sélectives (pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues)
  - Technique simple si on sait préparer les solutions initiales
  - La spectrométrie par émission présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique: plus grande sensibilité et moins d'interférences chimiques

# ANALYSE DES METAUX LOURDS

- Spectrophotométrie atomique (émission et absorption)
  - Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique: technique efficace pour Cd, Ni et Pb. Par contre, pour la mesure de As, il est indispensable d'utiliser un couplage avec un générateur d'hydrures
  - Spectrométrie d'Emission Atomique Induite par Couplage Plasma
    - Equipée d'un nébuliseur ultrasonique permet d'analyser Cd, Ni et Pb
    - Limites de détection atteintes sont trop élevées pour analyser As
  - ICP-MS permet de mesurer plusieurs métaux d'intérêt. Limites de détection atteintes sont très faibles

**Merci pour votre aimable  
attention**